中国生态农业学报 2017 年 5 月 第 25 卷 第 5 期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, May 2017, 25(5): 740−748

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.161006

吴振宇, 杨阳, 周子军, 倪晓宇, 余立祥, 陆荷微, 刘斌美, 吴跃进, 王钰. 新型缓释尿素肥效与功能材料添加量的关系[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(5): 740−748

Wu Z Y, Yang Y, Zhou Z J, Ni X Y, Yu L X, Lu H W, Liu B M, Wu Y J, Wang Y. Effects of adding proportions of functional absorption materials on performance of new slow-release urea[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2017, 25(5): 740−748

新型缓释尿素肥效与功能材料添加量的关系*

吴振宇[1], 杨 阳[2], 周子军[2], 倪晓宇[2], 余立祥[2], 陆荷微[1],
刘斌美[2], 吴跃进[2], 王 钰[1**]

(1. 安徽大学资源与环境工程学院 合肥 230601; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院技术生物与农业工程研究所 合肥 230031)

摘 要: 本研究利用煤汽化尿素生产工艺制备 6 种改性缓释尿素(功能性吸附材料添加量分别为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%), 通过砂柱淋溶、氨挥发气室试验和田间玉米试验, 以普通尿素为对照, 分析功能性吸附材料添加量与尿素缓释特征和田间肥效的关系, 探讨适于玉米生产的改性缓释尿素功能性吸附材料最优添加量, 为基质缓释肥的研发与农业应用提供借鉴。结果表明: 缓释尿素中氮素释放特征可用一级动力学方程 $N_t=N_0(1-e^{-bx})$ 拟合, 其氮素释放速率常数(b)比普通尿素下降 67.4%~82.6%, 累积氨挥发损失比普通尿素下降 15.8%~39.3%。玉米栽培试验中, 耕层土壤速效氮含量随功能性吸附材料添加量的提高呈增加趋势, 同时玉米叶片中叶绿素含量和硝酸还原酶活性呈增加趋势。借助一元三次模型拟合玉米产量性状与功能性吸附材料添加量的关系发现, 功能性吸附材料添加量为 5.28%、4.80%、5.24%和 4.76%的缓释尿素可分别获得理论最高玉米生物学产量(15 829 $kg\cdot hm^{-2}$)、地上部生物量(164.0 $g\cdot plant^{-1}$)、根系生物量(26.9 $g\cdot plant^{-1}$)和籽粒产量(6 769 $kg\cdot hm^{-2}$)。综上, 基质型缓释尿素的功能性吸附材料具有较好的减少氮素淋溶和氨挥发、改善玉米氮素营养、提高玉米产量的作用, 5%的添加量更有利于玉米生物量和产量提高。

关键词: 缓释尿素; 功能性吸附材料; 最佳添加量; 氮素释放速率; 累积氨挥发; 籽粒产量; 玉米
中图分类号: S143.1+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2017)05-0740-09

Effects of adding proportions of functional absorption materials on performance of new slow-release urea*

WU Zhenyu[1], YANG Yang[2], ZHOU Zijun[2], NI Xiaoyu[2], YU Lixiang[2],
LU Hewei[1], LIU Binmei[2], WU Yuejin[2], WANG Yu[1**]

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Institute of Technical Biology & Agriculture Engineering, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Nitrogen fertilization enhances crop productivity. However, common nitrogen fertilizers have some drawbacks (e.g., high risk of nitrogen leaching and ammonia volatilization) which lead to environmental and economic problems. The devel-

* 国家自然科学基金项目(31601828)、中国科学院院企合作重大项目(Y19HX14702)、安徽省重大科技攻关项目(15czz03129)和中国科学院科技服务网络计划(STS)项目(KFJ-EW-STS-083)资助
** 通讯作者: 王钰, 主要从事植物生态研究。E-mail: yuwang800@hotmail.com
吴振宇, 研究方向为生态工程与环境修复技术。E-mail: wuzhenyu19910107@163.com
收稿日期: 2016-11-11 接受日期: 2017-01-05

* The study was supported by the National Natural Science Foundation of China (31601828), the Major Program of Cooperative Enterprise and Chinese Academy of Sciences (Y19HX14702), the Major Scientific and Technological Program of Anhui (15czz03129) and the Science and Technology Service Network Initiative of Chinese Academy of Sciences (KFJ-EW-STS-083).
** Corresponding author, E-mail: yuwang800@hotmail.com
Received Nov. 11, 2016; accepted Jan. 5, 2017

opment and application of new types of high-efficiency fertilizers such as matrix-based slow-release fertilizer is a possible solution to these drawbacks. Matrix-based slow-release fertilizer has the advantages of simple production process, low cost and stable performance. The added proportion of modified functional absorption materials affects the performance, effective component content and production cost of slow-release fertilizers. However, little is known about the relationship between the added proportion of functional absorption materials and performance of slow-release urea. The objective of this study was to assess the effects of added proportion of functional absorption materials on the performance of a new materials-based slow-release urea. The tested functional absorption materials were modified zeolite and bentonite by using organic polymer. The nitrogen loss characteristics and field crop performance of the functional absorption materials-based slow-release urea (SRU) were analyzed using sand leaching, ammonia emission chamber and field maize experiment methods. Experimental treatments mainly consisted of common urea (CU, as control), and six SRUs added 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional absorption materials, respectively. Then nitrogen release characteristics of urea were described using the first-order kinetic model. In field conditions, soil in the plough layer (0–20 cm) and ear leaves of maize were sampled at silking stage for measurement of soil available nitrogen concentration, leaf chlorophyll content and nitrate reductase activity. The optimal added proportion of functional absorption materials in slow-release urea was calculated using a polynomial model. Results showed that the highest nitrogen leaching ratio occurred at the first leaching — i.e., 81.6% in common urea treatment and 27.7%–42.8% in SRU treatments. The cumulative nitrogen leaching ratio in common urea treatment reached 100% at the sixth leaching, while that in SRU treatments reached 90% only at the twelfth leaching. Slow-release urea with 6% functional absorption materials had the best performance of reducing nitrogen leaching. The nitrogen release characteristics was fitted by the first-order kinetic equation — $N_t = N_0(1-e^{-bx})$, where N_t is cumulative nitrogen release ratio, N_0 is the maximum cumulative nitrogen release ratio, b is nitrogen release ratio constant, and x is the number of leaching. Nitrogen release ratio constant (b) of SRU treatments was 67.4%–82.6% lower than that of CU treatment, while cumulative ammonia emission of SRU treatments was 15.8%–39.3% lower than that of CU. Available nitrogen content in the plough layer of maize field increased with increasing proportion of functional absorption materials, which also increased leaf chlorophyll content and nitrate reductase activity in maize. SRU increased maize biomass and grain yield. Calculation based on a polynomial model showed that the highest plant biomass (15 829 kg·hm^{-2}), shoot biomass (164.0 g·plant^{-1}), root biomass (26.9 g·plant^{-1}) and grain yield (6 769 kg·hm^{-2}) were obtained in SRU treatments with 5.28%, 4.80%, 5.24% and 4.76% functional absorption materials, respectively. Overall, slow-release urea with 5% functional absorption materials had better performance in terms of nitrogen loss reduction via leaching and ammonia emission reduction, maize nitrogen nutrient improvement, and then maize biomass and grain yield increase.

Keywords: Slow-release urea; Functional absorption materials; Optimum adding proportion; Nitrogen release rate; Cumulative ammonia emission; Grain yield; Maize

农业生产中氮肥过量施用及养分流失问题严重，造成肥料资源浪费和生态环境危害[1]。研发应用新型缓控释肥是提高作物肥料利用率、减少养分损失的重要途径[2]。我国约 60%以上的氮肥由尿素提供，不同类型缓控释尿素的研发一直是关注热点。包膜和稳定性尿素借助物理包膜和生物抑制原理，对控制养分释放和形态转化具有良好效果，但前者工艺复杂、成本较高，后者在多水土壤中稳定性较差，限制了其农业应用[3]。基质缓释肥通过添加具有较强离子交换性能的功能性吸附材料(简称“功能材料”，下同)，控制养分的运移和损失[4]。虽然基质缓释肥养分释放期比包膜缓控释肥短，但其成本较低，农业应用前景广阔[1,5]。

基质缓释肥中添加的功能材料通常由具有片层状结构和网链状吸附位点的天然矿物与有机高分子聚合物复配改性制成[2,5]。例如，利用层状硅酸盐矿物中硅氧四面体和铝氧八面体晶片结合形成复三角网孔状结构，通过八面体中阳离子的同晶置换产生吸附电荷，结合其较大的比表面(600~800 m^2·kg^{-1})，从而产生物理、化学和离子交换 3 种类型的吸附，可以在控制肥料养分释放方面发挥作用[2-3]。基质缓释肥控制养分流失的能力与功能材料性质紧密相关。前人通过一级动力学模型比较了不同功能材料对肥料氮素养分释放特征的影响，表明氮素最大累积释放率以添加蛭石(83.1%)和膨润土(87.2%)的基质缓释肥较低[2]。基质缓释肥控制养分流失的能力还与功能材料添加量紧密相关。前人将功能材料添加量设置为 59.0%，发现蛭石、膨润土、沸石等材料具有明显控制肥料氮素养分释放的作用[2]。但是，功能材料添加量过多会降低有效养分含量、增加生产和运输成本，在工业生产和农业应用中存在很大局限。前人尝试将功能材料添加量降低为 5%，发现制备的

基质肥料在控制氮素养分释放方面仍有较明显的作用[5]。不过，进一步减少功能材料添加量对基质肥料缓释效果和肥效表现有何影响，目前尚鲜见报道。确定适宜的功能材料和最优添加量是研发推广基质缓释肥的关键前提[2,6-7]。

本研究利用煤汽化尿素生产工艺制备具有不同功能材料添加量的缓释尿素，通过室内模拟试验评价其氮素养分淋溶和氨挥发损失特征，借助田间试验分析其对土壤速效氮、玉米氮素营养和产量的影响，基于函数拟合与极值运算探讨适于玉米生产的功能材料最优添加量。本研究结果有望为基质缓释肥的研发与农业应用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试肥料

室内和田间试验供试氮肥为普通尿素(对照)、改性功能材料及改性功能材料添加量分别为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的 6 种缓释尿素(河南心连心协助生产)。功能材料以具有层链状结构和网状吸附位点的沸石、膨润土等矿物为基质材料，经高分子聚合物复配改性提升功能材料离子交换性能和缓释效果，然后通过喷雾方式在造粒过程中混合添加到尿素颗粒中。田间试验所用磷肥为过磷酸钙(含 P_2O_5 16%，山东鲁科化工生产)，钾肥为硫酸钾(含 K_2O 51%，中盐安徽红四方生产)。

1.1.2 田间基本条件及供试作物

试验区年均降水量 950 mm。供试土壤类型为黄棕壤土，其基本化学性质：全氮 0.96 g·kg^{-1}，全磷 1.31 g·kg^{-1}，全钾 16.1 g·kg^{-1}，有机质 20.5 g·kg^{-1}，pH 6.83。供试玉米(*Zea mays* L.)品种为‘凤糯 476’。

1.2 试验设计

1.2.1 砂柱淋溶试验

设 7 个处理：普通尿素(CU)和功能材料添加量分别为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的 6 种缓释尿素(1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU)。以石英砂为淋溶介质，石英砂过 0.25~0.42 mm 筛，洗净，100 ℃烘干备用。淋溶方法：在玻璃淋洗管(直径 3.2 cm，高 14.5 cm)中装入石英砂和尿素，淋洗管内分 3 层，上下两层各为 60 g 石英砂，中间为含 0.93 g N 的供试尿素。淋洗管底部接入蠕动泵，转速 90 r·min^{-1}，对砂柱进行反向淋溶，淋溶液每 25 mL 采集 1 次，共采集 12 次。每处理 3 次重复。

1.2.2 氨挥发试验

设 8 个处理：无尿素对照(CK)、普通尿素(CU)和功能材料添加量分别为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的 6 种缓释尿素(1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU)。供试土壤经自然风干，过 2 mm 筛备用。氨挥发采用密闭间歇式通气法测定：称风干土 800 g 放入密闭气室(高 22 cm，直径 15 cm，容积 4 L)中，加入 240 mL 蒸馏水放置 24 h，之后将含 0.93 g N 的供试尿素均匀撒在土壤表层并用 200 g 土覆盖，再加入 60 mL 蒸馏水，于(23±2) ℃培养。借助气泵、定时装置和氨捕获瓶(高 10 cm，直径 7 cm，容积 400 mL，内置 100 mL 20 g·L^{-1} 硼酸作为氨吸收液)通气吸收挥发态氨，每天分别于 2:00、8:00、14:00 和 20:00 通气，每次持续通气 20 min。共采集 14 d，每 2 d 样品合并测定氨吸收量，每处理 3 次重复。

1.2.3 田间试验

于 2016 年 6 月 23 日—9 月 23 日在中国科学院合肥物质科学研究院试验基地开展田间玉米试验。设 8 个处理：无尿素对照(CK)、普通尿素(CU)和功能材料添加量分别为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的 6 种缓释尿素(1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU)。施氮肥处理的氮肥用量均为 195 kg(N)·hm^{-2}。所有处理均施用 45 kg(P_2O_5)·hm^{-2} 过磷酸钙和 45 kg(K_2O)·hm^{-2} 硫酸钾。所有肥料做基肥于播种前翻压混合到 0~20 cm 耕层土壤。试验采用随机区组设计，小区面积 16 m^2 (4 m×4 m)，每处理 3 次重复。玉米行距 40 cm，株距 30 cm，采用常规田间管理措施进行病、虫、草防治。

于吐丝期采集穗位叶片，每个小区采集 5 个叶片，蒸馏水洗净，吸水纸吸干，剪碎混匀，用于测定叶绿素含量和硝酸还原酶活性，每个处理重复 3 次；同时，采用土钻(直径 5.5 cm)于每个小区按 W 形取样方式采集 5 个点的耕层(0~20 cm)土壤样品，每个小区内的土壤样品混匀(约 5 kg)，采用四分法取回约 1 kg 用于室内测定速效氮含量，每个处理重复 3 次。于成熟期收获计产，每小区 20 株，测定穗粒数、千粒重、籽粒产量和生物学产量等。

1.3 测定分析方法

淋溶样品尿素含量(折合纯 N)采用对二甲氨基苯甲醛显色法测定[8]。氨吸收液样品氨含量以 0.005 mol·L^{-1} 稀硫酸标准溶液滴定测定[9]。土壤速效氮(NO_3^--N+NH_4^+-N)以紫外吸收法和靛酚蓝比色法测定[10]。玉米叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性以分光光度法测定[11]。按常规方法测定穗粒数、千粒重、籽粒产量

和生物学产量[12]。

1.4　数据分析方法

采用 SAS 9.1 软件进行数据处理与统计分析, 以 LSD 法进行多重比较(α=0.05)。基于砂柱淋溶试验数据, 借助 Origin 2015 软件构建一级动力学模型 $N_t=N_0(1-e^{-bx})$, 分析缓释尿素氮素释放的动力学特征。式中: N_t 为尿素氮素累积释放率; N_0 为尿素氮素最大累积释放率; b 为氮素释放速率常数; x 为淋溶次数[2]。

2　结果与分析

2.1　缓释尿素砂柱氮素淋失特征

通过砂柱淋溶评价功能材料对氮素淋溶损失的影响(图 1)。各处理氮素淋溶损失率峰值均出现在第 1 次淋溶, 普通尿素第 1 次淋溶的氮素淋溶损失率达 81.6%, 而功能材料添加量 1%~6%的缓释尿素数值为 27.7%~42.8%, 比普通尿素降低 47.6%~66.0%; 普通尿素氮素迅速淋溶损失, 在第 2 次淋溶时累积氮素损失率达 98.8%, 缓释尿素氮素淋溶损失相对缓慢, 在第 2 次淋溶时累积氮素损失率为 46.6%~66.4%; 在第 6 次淋洗时, 功能材料添加量 1%~3%的缓释尿素的累积氮素淋溶损失率已近 100%, 而功能材料添加量 4%~6%的缓释尿素处理约为 70%, 在第 12 次淋溶时约为 90%, 功能材料添加量 6%的缓释尿素氮素淋溶损失最慢。

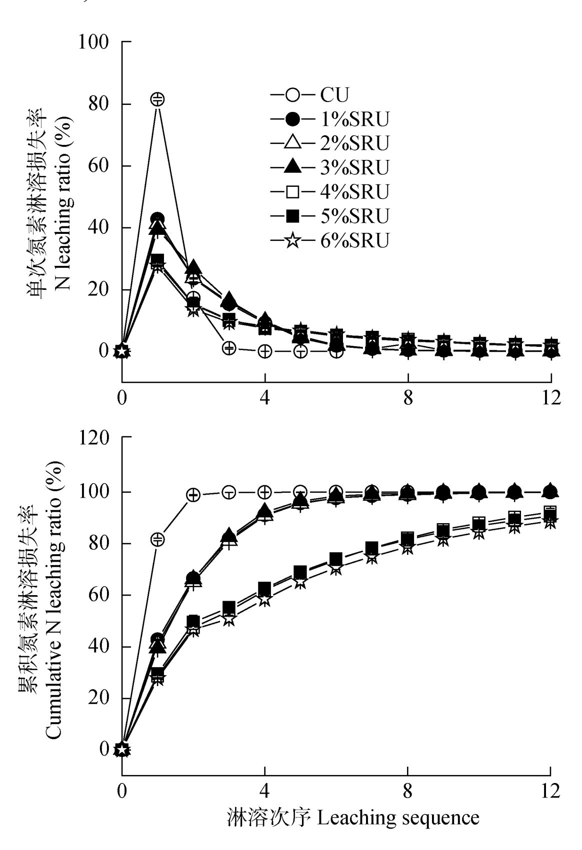


图 1　不同功能性吸附材料添加比例的缓释尿素氮素淋溶损失特征

Fig. 1　Nitrogen leaching characteristics of slow release urea added with different doses of functional absorption materials

单次淋溶释放率=单次淋溶损失氮量/尿素氮加入量×100%, 其中尿素氮加入量为 930 mg N; CU 为普通尿素; 1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU 分别为功能性吸附材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。N leaching ratio = N in leaching sample / urea N dose × 100%, where, urea N dose is 930 mg N; CU: common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU are slow release urea added with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional absorption materials, respectively.

2.2　缓释尿素氮素释放动力学特征

借助一级动力学方程 $N_t=N_0(1-e^{-bx})$分析缓释尿素氮素释放的动力学特征, 拟合效果较优(r=0.983~0.999, P<0.05)。由一级动力学方程得出的尿素氮素最大累积释放率(N_0)和氮素释放速率常数(b)可知(表 1): 普通尿素和功能材料添加量 1%~3%的缓释尿素的氮素最大累积释放率约为 100%, 而功能材料添加量 4%~6%的缓释尿素数值约为 90%; 普通尿素的氮素释放速率常数为 1.72, 与之相比, 功能材料添加量 1%~3%的缓释尿素数值(0.54~0.56)降低 67.4%~68.6%, 功能材料添加量 4%~6%的缓释尿素数值(0.30~0.33)降低 80.8%~82.6%。

表 1　不同功能性吸附材料添加比例的缓释尿素的氮素累积释放曲线的拟合

Table 1　Fitting equations of cumulative nitrogen release of slow release urea added with different doses of functional materials

处理 Treatment	一级动力学方程 First-order kinetic equation: $N_t=N_0(1-e^{-bx})$		
	N_0	b	r
CU	100.17	1.72	0.992
1%SRU	100.51	0.56	0.999
2%SRU	100.73	0.54	0.998
3%SRU	101.21	0.55	0.996
4%SRU	91.58	0.30	0.987
5%SRU	89.11	0.33	0.984
6%SRU	88.02	0.30	0.983

CU: 普通尿素; 1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU 为功能材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。CU represents common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU represent slow release urea added with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional materials, respectively.

2.3　缓释尿素氨挥发损失特征

基于间歇通气培养法比较不同尿素处理的土壤氨挥发损失动态特征(表 2): 多数尿素处理的氨挥发峰值出现在第 1~2 d, 但功能材料添加量 6%的缓释尿素氨挥发峰值出现在第 3~4 d, 之后氨挥发呈逐渐降低趋势, 在第 13~14 d 各处理氨挥发损失降为 0.2 mg N 以

下；各尿素处理的氨挥发损失始终显著高于无尿素对照(P<0.05)；缓释尿素在第 1~2 d 和 5~6 d 的氨挥发损失均显著低于普通尿素处理(P<0.05)；缓释尿素的氨挥发峰值为 14.09~21.26 mg N，比普通尿素处理(26.59 mg N)降低 20.0%~47.0%，其中，功能材料添加量 6%的缓释尿素的氨挥发峰值最低(14.09 mg N)。

通过累加各时间段的氨挥发损失比较不同尿素处理的氨挥发损失总量(表 2)：各尿素处理的累积氨挥发损失为 34.3~56.5 mg N，占氮素施入总量(930 mg)的 3.69%~6.08%，均显著高于无尿素对照(P<0.05)；缓释尿素的累积氨挥发损失比普通尿素处理显著降低 15.8%~39.3%(P<0.05)；功能材料添加量 6%的缓释尿素的累积氨挥发损失最低(34.3 mg N)，显著低于功能材料添加量 1%~3%的缓释尿素(P<0.05)。

表 2 不同功能性材料添加比例的缓释尿素的土壤氨挥发损失动态

Table 2 Soil ammonia emission dynamics of slow release urea added with different doses of functional materials

处理 Treatment	氨挥发损失 Ammonia emissions (mg N)							累积氨挥发 Cumulative ammonia emission (mg N)
	1~2 d	3~4 d	5~6 d	7~8 d	9~10 d	11~12 d	13~14 d	
CK	0.19±0.02f	0.11±0.01b	0.05±0.00e	0.02±0.01d	0.02±0.00d	0.02±0.00d	0.02±0.00d	0.4±0.1e
CU	26.59±0.61a	16.86±1.94a	8.18±0.25a	3.28±1.07a	1.10±0.39a	0.34±0.12a	0.20±0.08a	56.5±4.5a
1%SRU	21.26±0.51b	15.96±0.97a	6.63±0.10b	2.34±0.05ab	0.86±0.00ab	0.33±0.00ab	0.18±0.01a	47.6±1.6b
2%SRU	20.36±0.56bc	15.71±1.12a	6.34±0.20bc	2.23±0.10abc	0.85±0.03ab	0.31±0.00ab	0.16±0.01ab	46.0±2.0b
3%SRU	18.87±0.33c	15.56±0.51a	4.79±0.05d	1.59±0.00bc	0.56±0.08bc	0.22±0.00bc	0.10±0.01bc	41.7±1.0bc
4%SRU	16.36±1.94d	14.34±1.32a	4.54±0.71d	1.91±0.36bc	0.61±0.10bc	0.18±0.02c	0.10±0.01bc	38.0±4.5cd
5%SRU	15.74±1.38de	15.17±2.19a	5.04±1.63cd	1.51±0.61bc	0.49±0.28bc	0.17±0.06c	0.10±0.03bc	38.2±6.2cd
6%SRU	14.05±1.02e	14.09±1.07a	4.29±0.46d	1.26±0.15c	0.40±0.10c	0.15±0.03c	0.09±0.01c	34.3±2.8d

尿素氮加入量均为 930 mg N。CK：无尿素对照；CU：普通尿素；1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU：功能材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。同列数据后不同字母表示差异显著(P<0.05)。Urea N dose is 930 mg N. CK: control test without urea; CU: common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU: slow release urea added respectively with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional materials. Means in the same column with different lowercase letters are significantly different (P < 0.05).

2.4 玉米吐丝期耕层土壤速效氮对缓释尿素的响应

基于玉米吐丝期耕层土壤速效氮比较不同尿素处理在田间条件下的氮素抗淋溶能力(图 2)：各尿素处理的耕层土壤速效氮含量为 15.0~17.9 mg(N)·kg^{-1}，比无尿素对照显著提高 15.4%~37.7%(P<0.05)；随功能材料添加量的增加，缓释尿素处理耕层土壤速效氮含量呈逐渐增加趋势，其中，功能材料添加量 3%~6%的缓释尿素处理耕层土壤速效氮含量比普通尿素处理显著提高 8.7%~19.3%(P<0.05)，且以功能材料添加量 6%的缓释尿素处理耕层土壤速效氮含量最高。

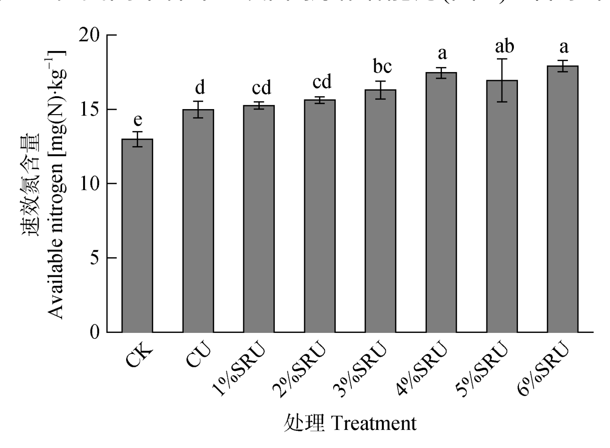


图 2 不同功能性材料添加比例的缓释尿素对耕层土壤速效氮的影响

Fig. 2 Responses of available nitrogen in plough layer to slow release urea added with different dose of functional materials

CK：无尿素对照；CU：普通尿素；1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU：功能材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。不同小写字母的均值之间差异显著 (P<0.05)。CK: control test without urea; CU: common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU: slow release urea added with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional materials, respectively. Means with different lowercase letters mean significant differences (P < 0.05).

2.5 玉米吐丝期叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性对缓释尿素的响应

借助玉米吐丝期叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性比较不同尿素处理的玉米氮素营养状况(表 3)：各尿素处理的叶片叶绿素含量为 1.92~2.54 mg·g^{-1}(FW)，比无尿素对照显著提高 100.0%~164.6%(P<0.05)；缓释尿素处理的叶片叶绿素含量为 1.99~2.54 mg·g^{-1}(FW)，比普通尿素处理显著提高 3.65%~32.29%(P<0.05)。各尿素处理的叶片硝酸还原酶活性为 20.66~29.60 μg(NO_2^-)·g^{-1}·h^{-1}，比无尿素对照显著提高 43.4%~105.4%(P<0.05)；缓释尿素处理的叶片硝酸还原酶活性均高于普通尿素处理，其中，功能材料添加量 2%~6%的缓释尿素处理叶片硝酸还原酶活性为 22.51~29.60 μg(NO_2^-)·g^{-1}·h^{-1}，比普通尿素

处理显著提高 9.0%~43.3%(P<0.05)。

表 3　不同功能性材料添加比例的缓释尿素对吐丝期玉米叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性的影响

Table 3　Effects of slow release urea added with different dose of functional materials on chlorophyll and nitrate reductase activity in maize leaf at silking stage

处理 Treatment	叶绿素含量 Chlorophyll [mg·g^{-1}(FW)]	硝酸还原酶活性 Nitrate reductase activity [μg(NO_2^-)·g^{-1}·h^{-1}]
CK	0.96±0.01e	14.41±0.26e
CU	1.92±0.01f	20.66±0.31d
1%SRU	2.54±0.04a	21.16±0.29d
2%SRU	2.17±0.01b	22.68±0.28c
3%SRU	2.09±0.03c	23.19±0.77c
4%SRU	2.12±0.02bc	22.51±0.29c
5%SRU	1.99±0.02d	29.60±0.27a
6%SRU	2.01±0.02d	28.42±0.51b

CK: 无尿素对照; CU: 普通尿素; 1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU: 功能材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。同列数据后不同字母表示差异显著(P<0.05)。CK: control test without urea; CU: common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU: slow release urea added with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional materials, respectively. Means in the same column with different lowercase letters mean significant differences (P < 0.05).

2.6　缓释尿素对玉米产量及产量构成因子的影响

通过生物学产量、籽粒产量和产量构成因子比较不同尿素处理对玉米生长的影响(表 4): 各尿素处理的生物学产量、籽粒产量、穗粒数和千粒重均显著高于无尿素对照(P<0.05); 功能材料添加量 2%~6%的缓释尿素处理生物学产量比普通尿素处理显著提高 5.6%~16.4%(P<0.05); 功能材料添加量 4%~5%的缓释尿素处理籽粒产量比普通尿素处理显著提高 12.3%~13.5%(P<0.05); 与普通尿素相比, 缓释尿素未显著影响玉米穗粒数(P>0.05); 功能材料添加量 3%~5%的缓释尿素处理千粒重比普通尿素处理显著提高 5.5%~11.8%(P<0.05)。

2.7　基于玉米生物量及产量的缓释尿素功能材料添加量模型寻优

借助一元三次模型拟合玉米产量参数与缓释尿素功能材料添加量之间的关系(图 3): 玉米产量参数与缓释尿素功能材料添加量之间的函数关系模型达显著水平(P<0.01 或 P<0.05), 缓释尿素功能材料添加量可以解释 93.7%~99.5%的玉米产量参数变异。通过对拟合函数曲线进行极值运算得出: 玉米生物学产量、地上部生物量、根系生物量和籽粒产量的理论最大值分别为 15 829 kg·hm^{-2}、164.0 g·plant^{-1}、26.9 g·plant^{-1}和 6 769 kg·hm^{-2}, 对应的理论最优缓释尿素功能材料添加量分别为 5.28%、4.80%、5.24%和 4.76%。

3　讨论

3.1　功能性吸附材料对氮素释放的影响

淋溶是氮肥的重要损失途径。功能性吸附材料基于大量蒙脱石晶胞构成的层状结构, 可进行物理、化学和离子交换 3 种类型的吸附, 表现出良好的离子交换性能, 对控制肥料养分释放具有明显作用[13]。然而, 未经改性处理的功能性吸附材料受层间阳离子种类和环境溶液介质影响, 其层状结构分散状况和离子交换性能受到限制[5,14]。本研究中采用的改性功能性吸附材料提高了其本身环境适应性和离子交换性能。砂柱淋溶试验表明, 添加功能材料的缓释尿素氮素淋溶损失相对缓慢, 功能材料添加

表 4　不同功能性材料添加比例的缓释尿素对玉米产量及产量构成因子的影响

Table 4　Responses of maize biomass, grain yield and yield components to slow release urea added with different dose of functional materials

处理 Treatment	生物学产量 Plant biomass (kg·hm^{-2})	籽粒产量 Grain yield (kg·hm^{-2})	穗粒数 Grain number per ear	千粒重 1000-grain weight (g)
CK	9 292±282d	4 158±177c	305.4±34.3c	163.0±13.6e
CU	13 651±104c	6 007±283b	387.0±57.3ab	186.1±13.9d
1%SRU	13 678±146c	6 019±241b	379.8±49.8b	189.3±17.2cd
2%SRU	14 409±311b	6 314±696ab	386.7±59.1ab	194.3±16.2bcd
3%SRU	14 857±167b	6 328±180ab	386.4±35.4ab	196.4±14.0bc
4%SRU	15 647±334a	6 745±527a	401.3±50.7ab	201.8±13.9ab
5%SRU	15 883±487a	6 818±407a	393.7±54.4ab	208.1±20.3a
6%SRU	15 434±67a	6 511±322ab	415.3±48.5a	187.7±17.3cd

CK: 无尿素对照; CU: 普通尿素; 1%SRU、2%SRU、3%SRU、4%SRU、5%SRU 和 6%SRU: 功能材料添加量为 1%、2%、3%、4%、5%和 6%的缓释尿素。同列数据后不同字母表示差异显著(P<0.05)。CK: control test without urea; CU: common urea; 1%SRU, 2%SRU, 3%SRU, 4%SRU, 5%SRU and 6%SRU: slow release urea added with 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6% functional materials, respectively. Means in the same column with different lowercase letters mean significant differences (P < 0.05).

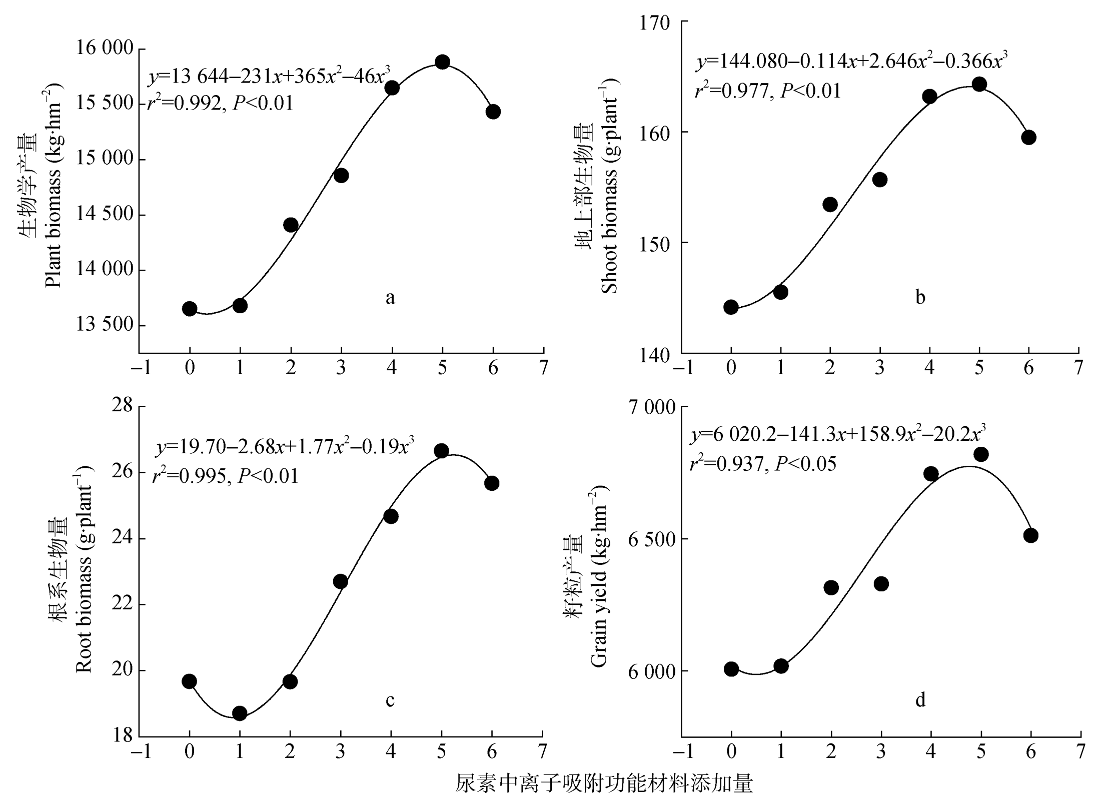


图 3　玉米生物量及产量对尿素功能性吸附材料添加量的响应

Fig. 3　Responses of maize biomass and grain yield to adding proportion of functional absorption materials in urea

量 4%~6%的缓释尿素氮素最大累积释放率约为90%，低于普通尿素(100%)，而其氮素释放速率常数比普通尿素处理降低 80%以上。张晓冬等[2]通过砂柱淋溶试验也发现，基于功能材料的缓释肥的氮素最大累积释放率为 87%，低于普通化肥(100%)，而其氮素释放速率常数比普通尿素降低 64%以上。孙克君等[15]通过土柱淋溶试验也表明，以功能材料包膜制备的缓释尿素的氮素累积溶出率远低于普通尿素。由此可见，添加功能性吸附材料的缓释尿素具有控制氮素养分淋溶损失的作用。

淋溶损失外，氨挥发气态损失也是氮肥的重要损失途径，且与土壤铵含量呈正相关[16-17]。本研究通过向尿素中添加功能性吸附材料，对尿素氨挥发损失动态特征产生较为明显的调控作用，缓释尿素累积氨挥发损失显著低于普通尿素(P<0.05)。缓释尿素减少氨挥发损失的原因可能是：功能材料的片层网状结构可有效吸附尿素水解产生的铵，减少铵在土壤溶液中的浓度；改性功能材料还具有良好的吸胀性和絮凝性，可改变土壤孔隙状况，减少土壤与大气之间的气体交换通道，从而减少氨挥发[5,13]。

3.2　尿素中添加功能性吸附材料对玉米氮素营养的影响

通过施氮肥等方式提高土壤速效氮含量是改善玉米氮素营养状况的重要途径。本研究发现，与普通尿素相比，添加功能材料的缓释尿素可提高耕层土壤速效氮含量，其中，功能材料添加量 3%~6%的缓释尿素处理与普通尿素处理达显著差异(P<0.05)，这与室内模拟评价试验中缓释尿素可减轻氮素淋溶和氨挥发损失的结果一致，同时证明与包膜型缓控释肥类似[18]，基于功能性吸附材料的基质型缓释肥也具有提高玉米耕层土壤速效氮含量的作用。综上可知，基于功能性吸附材料的缓释尿素在田间复杂条件下仍可表现出控制养分损失的特性，具有农业应用价值。

叶片绿度和硝酸还原酶活性是表征植株氮素营养状况的良好指标[19]。在缺氮条件下，玉米叶片叶绿素含量和基于硝酸盐诱导的硝酸还原酶活性通常会下降。本研究发现，施用添加功能材料的缓释尿素，可提高玉米叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性，该结果进一步证明向尿素添加功能材料具有改善玉米氮素营养的作用。王署娟等[20]研究也发现，功能材料包膜尿素可提高小白菜叶片叶绿素含量，反映了该缓释尿素对植株氮素营养的改善作用。

3.3　缓释尿素中功能性吸附材料添加量与玉米产量的关系

前述试验结果表明，缓释尿素中添加的功能材料可减少尿素的氮素损失、改善玉米氮素营养状况。

进一步的产量结果表明，缓释尿素具有提高玉米生物学产量和籽粒产量的作用，其中生物学产量提高0.2%~16.4%，籽粒产量提高 0.2%~13.5%。孙克君等[15]研究也发现功能材料包膜控释肥可提高玉米生物学产量 8%以上。功能性吸附材料具有极强的离子交换能力，能明显影响肥料养分释放，只有选择适宜的添加量才能在控制养分损失的同时避免影响肥料养分有效性和作物吸收[4]。本研究发现玉米产量对缓释尿素功能材料添加量表现出差异响应。王署娟等[20]研究也表明通过调节包膜尿素的功能材料添加量可以调控作物产量。为了探究适于玉米生产的最优缓释尿素功能材料添加量，借助一元三次模型对玉米产量与缓释尿素功能材料添加量的关系进行拟合，通过极值运算得出缓释尿素功能材料添加量为 4.76%~5.28%可获得较高玉米生物学和籽粒产量。

4　结论

添加改性功能性吸附材料的缓释尿素可减少尿素氮素淋溶和氨挥发损失。缓释尿素氮素释放动力学特征可用一级动力学方程 $N_t=N_0(1-e^{-bx})$拟合，缓释尿素的氮素释放速率常数(b)比普通尿素降低67.4%~82.6%，其累积氨挥发损失比普通尿素降低15.8%~39.3%。随缓释尿素功能材料含量的提高，耕层土壤速效氮含量呈增加趋势，进而改善玉米叶片叶绿素含量和硝酸还原酶活性。在缓释尿素功能材料含量为5%左右时，可获得较高的玉米生物学和籽粒产量。

参考文献　References

[1] Yang Y, Zhou C J, Li N, et al. Effects of conservation tillage practices on ammonia emissions from Loess Plateau rain-fed winter wheat fields[J]. Atmospheric Environment, 2015, 104: 59–68

[2] 张晓冬，史春余，隋学艳，等．基质肥料缓释基质的筛选及其氮素释放规律[J]．农业工程学报, 2009, 25(2): 62–66
Zhang X D, Shi C Y, Sui X Y, et al. Screening of slow releasing substrate of matrix-based fertilizer and its nitrogen release mechanism[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2): 62–66

[3] Li Q Q, Yang A L, Wang Z H, et al. Effect of a new urease inhibitor on ammonia volatilization and nitrogen utilization in wheat in north and northwest China[J]. Field Crops Research, 2015, 175: 96–105

[4] Riley N G, Zhao F J, McGrath S P. Availability of different forms of sulphur fertilisers to wheat and oilseed rape[J]. Plant and Soil, 2000, 222(1/2): 139–147

[5] Ni X Y, Wu Y J, Wu Z Y, et al. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism[J]. Biosystems Engineering, 2013, 115(3): 274–282

[6] Wen P, Wu Z S, He Y H, et al. Microwave-assisted one-step synthesis and characterization of a slow release nitrogen fertilizer with inorganic and organic composites[J]. RSC Advances, 2016, 6(44): 37337–37346

[7] Watson C, Singh Y, Iqbal T, et al. Short-term effects of polyacrylamide and dicyandiamide on C and N mineralization in a sandy loam soil[J]. Soil Use and Management, 2016, 32(1): 127–136

[8] 丁雪红，刘柏智，牛进龙．缓释尿素中尿素含量的测定[J]．化肥工业, 2006, 33(3): 35–36
Ding X H, Liu B Z, Niu J L. Determination of urea content in slow-release urea[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2006, 33(3): 35–36

[9] Han K, Zhou C J, Wang L Q. Reducing ammonia volatilization from maize fields with separation of nitrogen fertilizer and water in an alternating furrow irrigation system[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2014, 13(5): 1099–1112

[10] 鲍士旦．土壤农化分析[M]．北京：中国农业出版社，2000: 49–56
Bao S D. Soil and Agricultural Chemistry Analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 49–56

[11] 汤绍虎，罗充．植物生理学实验教程[M]．重庆：西南师范大学出版社, 2012: 49–72
Tang S H, Luo C. Handbook of Plant Physiology Experiment[M]. Chongqing: Southwest China Normal University Press, 2012: 49–72

[12] 冷寿慈．生物统计与田间试验设计[M]．北京：中国广播电视出版社, 1992: 269–270
Leng S C. Biostatistics and Field Experiment Design[M]. Beijing: China Radio & Television Publishing House, 1992: 269–270

[13] Riley N G, Zhao F J, McGrath S P. Leaching losses of sulphur from different forms of sulphur fertilizers: A field lysimeter study[J]. Soil Use and Management, 2002, 18(2): 120–126

[14] Qin S H, Wu Z S, Rasool A, et al. Synthesis and characterization of slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency: Based on poly (acrylic acid-acrylic amide)/Na-bentonite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(5): 1687–1697

[15] 孙克君，卢其明，毛小云，等．复合控释材料的控释性能、肥效及其成膜特性研究[J]．土壤学报, 2005, 42(1): 127–133
Sun K J, Lu Q M, Mao X Y, et al. Release-controlling complex material's capability, fertilizer efficiency and coating characteristics[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(1): 127–133

[16] 杨阳，李娜，王林权，等．垄作对降低黄土高原南部冬小麦田氨挥发风险的影响[J]．环境科学研究, 2015, 28(3): 431–439
Yang Y, Li N, Wang L Q, et al. Effects of ridge tillage practices on reducing ammonia volatilization from winter wheat fields in southern Loess Plateau of China[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(3): 431–439

[17] 王崇力，韩桂琪，徐卫红，等．专用缓释肥的土壤氨挥发特性及其对辣椒氮磷钾吸收利用的影响[J]．中国生态农业学报, 2014, 22(2): 143–150

Wang C L, Han G Q, Xu W H, et al. Characteristics of soil ammonia volatilization and the absorption and utilization of nitrogen, phosphorus and potassium of pepper under slow-release fertilizer application[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2014, 22(2): 143–150

[18] 胡娟, 吴景贵, 孙继梅, 等. 氮肥减量与缓控肥配施对土壤供氮特征及玉米产量的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(4): 116–120
Hu J, Wu J G, Sun J M, et al. Effects of reduced nitrogen fertilization and its combined application with slow and controlled release fertilizers on soil nitrogen characteristics and yield of maize[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015, 29(4): 116–120

[19] Feng W, He L, Zhang H Y, et al. Assessment of plant nitrogen status using chlorophyll fluorescence parameters of the upper leaves in winter wheat[J]. European Journal of Agronomy, 2015, 64: 78–87

[20] 王署娟, 刘强, 宋海星, 等. 纳米膨润土包膜尿素对小白菜生长及氮肥利用率的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2011, 37(4): 446–449
Wang S J, Liu Q, Song H X, et al. Effects of nano-bentonite coated urea on growth and nitrogen use efficiency of cabbage[J]. Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences, 2011, 37(4): 446–449